

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-055363

(43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B24B 37/00  
H01L 21/3205

(21)Application number : 08-135038

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.05.1996

(72)Inventor : HIRABAYASHI HIDEAKI  
SAKURAI NAOAKI

(30)Priority

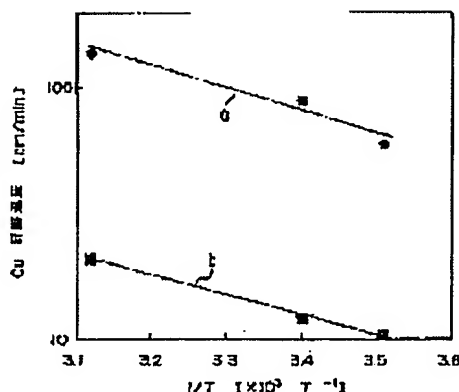
Priority number : 07142045 Priority date : 08.06.1995 Priority country : JP

## (54) POLISHING LIQUID FOR COPPER-BASED METAL AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing liquid, for a copper-based metal, by which copper (Cu) or the like is not dissolved at all when Cu or a copper alloy (a Cu alloy) is immersed and by which Cu or the Cu alloy can be polished at a practical speed in a polishing treatment.

SOLUTION: A polishing liquid contains a water-soluble organic acid which is reacted with copper, which is hard to dissolve in water and which generates a copper complex which is mechanically more fragile than copper, and it contains polishing abrasive grains and water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3192968

[Date of registration] 25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-55363

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 2 1		H 0 1 L 21/304	3 2 1 P 3 2 1 S
B 2 4 B 37/00			B 2 4 B 37/00	H
H 0 1 L 21/3205			H 0 1 L 21/88	K M
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 16 頁)				

(21)出願番号 特願平8-135038

(22)出願日 平成8年(1996)5月29日

(31)優先権主張番号 特願平7-142045

(32)優先日 平7(1996)6月8日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 平林 英明

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株

式会社東芝生産技術研究所内

(72)発明者 桜井 直明

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株

式会社東芝生産技術研究所内

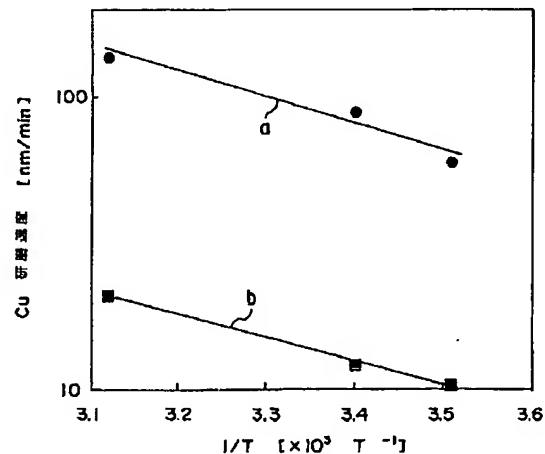
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 銅系金属用研磨液および半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 銅 (Cu) または銅合金 (Cu 合金) の浸漬時において前記 Cu 等を全く溶解せず、かつ研磨処理時に前記 Cu または Cu 合金を実用的な速度で研磨することが可能な銅系金属用研磨液を提供しようとするものである。

【解決手段】 銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有することを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有することを特徴とする銅系金属用研磨液。

【請求項2】 前記有機酸は、2-キノリンカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項3】 前記有機酸は、前記研磨液中に0.1重量%以上含有されることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項4】 前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナから選ばれる少なくとも1つの材料から作られることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項5】 前記研磨砥粒は、前記研磨液中に1~20重量%含有されることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項6】 さらに銅錯体生成促進剤として酸化剤を含有することを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項7】 前記有機酸に対する前記酸化剤の含有比率は、重量比率で10倍以上であることを特徴とする請求項6記載の銅系金属用研磨液。

【請求項8】 さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項9】 前記界面活性剤は、前記研磨液中に1モル/リットル以上添加されることを特徴とする請求項8記載の銅系金属用研磨液。

【請求項10】 半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を形成する工程と、前記溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を堆積する工程と、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記配線材料膜を前記絶縁膜にその表面と面一の埋め込み配線層を形成する工程とを具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 前記溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材(member)を形成する前に前記絶縁膜上にバリア層を被覆することを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】 前記バリア層は、TiN、Ti、Nb、WまたはCuTa合金から選ばれる材料から作られることを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

2

【請求項13】 前記銅合金は、Cu-Si合金、Cu-Al合金、Cu-Si-Al合金、およびCu-Ag合金からなる群から選ばれる材料であることを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記研磨液中の前記有機酸は、2-キノリンカルボン酸であることを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記有機酸は、前記研磨液中に0.1重量%以上含有されることを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記研磨液中の前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナから選ばれる少なくとも1つの材料から作られることを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記研磨砥粒は、前記研磨液中に1~20重量%含有されることを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 前記研磨液中には、さらに銅錯体生成促進剤として酸化剤を含有することを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 前記有機酸に対する前記酸化剤の含有比率は、重量比率で10倍以上であることを特徴とする請求項18記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】 前記研磨液には、さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項21】 前記界面活性剤は、前記研磨液中に1モル/リットル以上添加されることを特徴とする請求項20記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅系金属用研磨液および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造工程の一つである配線層形成においては、表面の段差を解消する目的でエッチバック技術が採用されている。このエッチバック技術は、半導体基板上の絶縁膜に配線形状の溝を形成し、前記溝を含む前記絶縁膜上にCu膜を堆積し、前記Cu膜をポリシング装置および研磨液を用いて研磨処理し、前記溝内のみにCu膜を残存させて埋め込み配線層を形成する方法である。

【0003】ところで、前記研磨液としては従来よりコロイダルシリカのような研磨砥粒が分散された純水からなるものが用いられている。しかしながら、前記研磨液をポリシング装置の研磨パッドに供給して基板上に成膜されたCu膜を前記研磨パッドに所定の加重を与えながら研磨する場合には、単に前記研磨砥粒と研磨パッドによる機械的な研磨が前記Cu膜になされるのみである。

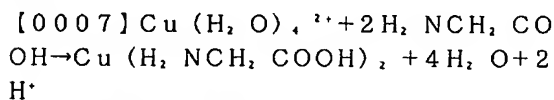
このため、研磨速度が10nm/分と低いという問題が

あった。

【0004】一方、J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 11, 3460 (1991)、VMIC Conference, ISMIC-101/92/0156 (1992) または VMIC Conference, ISMIC-102/93/0205 (1993) には、アミン系コロイダルシリカのスラリーまたは  $K_2Fe(CN)_6$ 、 $K_4(CN)_6$ 、 $Co(NO_3)_2$  が添加されたスラリーからなる Cu 膜または Cu 合金膜の研磨液が開示されている。

【0005】しかしながら、前記研磨液は浸漬時と研磨時との間で Cu 膜のエッチング速度に差がない。その結果、前述したエッチバック工程後において前記溝内の Cu 配線層は研磨液に接触されると、浸漬時と研磨時との間で Cu 膜のエッチング速度に差がないため、前記 Cu 配線層がさらに前記研磨液によりエッチングされる。したがって、前記溝内の Cu 配線層の表面位置が前記絶縁膜の表面より低くなるため、前記絶縁膜の表面と面一の配線層の形成が困難になり、平坦性が損なわれる。また、形成された埋め込み Cu 配線層は、絶縁膜の表面と面一に埋め込まれた Cu 配線層に比べて抵抗値が高くなる。

【0006】特開平7-233485号公報には、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種の有機酸と酸化剤と水とを含有する銅系金属用研磨液が開示されている。この銅系研磨液は、銅 (Cu) または銅合金 (Cu 合金) の浸漬時と研磨処理時との間で数倍ないし数十倍のエッチング速度差を示す。すなわち、前記研磨液の成分であるアミノ酢酸は、下記反応式に示すように Cu の水和物と反応して水に溶解する錯体を生成する。



Cu は、前記アミノ酢酸と水との混合液とは反応しない。このような反応系において、酸化剤 (例えば過酸化水素) を添加することにより前記反応式の矢印に示す方向に反応が進み、Cu のエッチングがなされる。前記研磨液に例えば Cu 膜を浸漬すると、その表面に酸化層が生成されて Cu のエッチング (溶解) が抑制される。一方、前記 Cu 膜を前記研磨液が存在する研磨パッドで研磨すると、酸化層が前記研磨パッドにより機械的に研磨されて純 Cu が表面に露出し、研磨液中のアミノ酢酸および過酸化水素の作用により化学的研磨が急激になされる。つまり、研磨処理工程では Cu 膜の研磨面に常に純 Cu が露出して研磨液中のアミノ酢酸および過酸化水素による化学的エッチングがなされる。ただし、前記研磨液は Cu または Cu 合金の研磨直後の表面に酸化層が生成されない期間において Cu または Cu 合金を多少溶解する恐れがある。

【0008】また、前記特開平7-233485号公報には前記銅系金属用研磨液を用いて銅または銅合金からなる配線材料膜をエッチバックして埋め込み配線を形成する半導体装置の製造方法が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、銅 (Cu) または銅合金 (Cu 合金) の浸漬時において前記 Cu 等を全く溶解せず、かつ研磨処理時に前記 Cu または Cu 合金を実用的な速度で研磨することが可能な銅系金属用研磨液を提供しようとするものである。

【0010】本発明の別の目的は、半導体基板上の絶縁膜に溝および開口部から選ばれる少なくとも一つの部材を形成し、前記絶縁膜上に堆積された銅 (Cu) または銅合金 (Cu 合金) からなる配線材料膜を短時間でエッチバックできると共に絶縁膜表面と面一で高精度の埋め込み配線層を形成することが可能な半導体装置の製造方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる銅系金属用研磨液は、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有することを特徴とするものである。

【0012】本発明に係わる半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも一つの部材を形成する工程と、前記溝および開口部から選ばれる少なくとも一つの部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を堆積する工程と、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記配線材料膜を前記絶縁膜にその表面と面一の埋め込み配線層を形成する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる銅系金属用研磨液を詳細に説明する。この銅系金属用研磨液は、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する。

【0014】前記有機酸としては、例えば2-キノリンカルボン酸 (キノリン酸)、2-ピリジンカルボン酸、2,6-ピリジンカルボン酸、キノン等を挙げることができる。

【0015】前記有機酸は、前記研磨液中に0.1重量%以上含有されることが好ましい。前記有機酸の含有量を0.1重量%未満にすると、Cu または Cu 合金の表面に銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を十分に生成することが困難になる。その結果、研磨時において Cu または Cu 合金の研磨速度を十分に高めることが困難になる。

より好ましい前記有機酸の含有量は、0.3～1.2重量%である。

【0016】前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナから選ばれる少なくとも1つの材料から作られる。前記研磨砥粒は、特に研磨に適した硬度を有するアルミナ粒子をベースとすることが好ましい。すなわち、アルミナ粒子単独もしくはアルミナ粒子とコロイダルシリカのようなシリカ粒子との混合粒子から研磨砥粒を形成することが好ましい。

【0017】前記研磨砥粒は、0.02～0.1μmの平均粒径を有し、球状もしくは球に近似した形状を有することが好ましい。このような研磨砥粒を含む研磨液によりCuまたはCu合金を研磨処理を行うと、CuまたはCu合金表面への損傷を抑制できる。特に、γ-アルミナ粒子はその製造上、球状のものを簡単に作れるために好適である。

【0018】前記研磨砥粒は、前記研磨液中に1～20重量%含有されることが好ましい。前記研磨砥粒の含有量を1重量%未満にすると、その効果を十分に達成することが困難になる。一方、前記研磨砥粒の含有量が20重量%を越えると、研磨液の粘度等が高くなって取扱い難くなる。より好ましい研磨砥粒の含有量は、2～10重量%である。

【0019】本発明に係わる研磨液は、さらに銅錯体生成促進剤を含有することを許容する。このような銅錯体生成促進剤としては、例えば過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、次亜塩素酸ソーダ(NaClO)のような酸化剤を用いることができる。

【0020】前記酸化剤は、前記研磨液中に前記有機酸に対して重量割合で10倍以上含有することが好ましい。前記酸化剤の含有量を重量割合で前記有機酸に対して10倍未満にすると、CuまたはCu合金の表面への銅錯体生成を十分に促進することが困難になる。より好ましい前記酸化剤の含有量は、前記有機酸に対して重量割合で30倍以上、さらに好ましくは50倍以上である。

【0021】本発明に係わる研磨液は、さらにアルカリ剤のようなpH調節剤を含有することを許容する。このようなアルカリ剤としては、例えば水酸化カリウム、コリンが好適である。

【0022】本発明に係わる研磨液は、さらに非イオン性、両性イオン性、陰イオン性、陽イオン性の界面活性剤が添加されることが許容する。前記非イオン性界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコール脂肪酸エステルを挙げることができる。前記両性イオン性界面活性剤としては、例えばイミダゾリベタイン等を挙げることができる。前記陰イオン性界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム等を挙げることができる。前記陽イオン性界面活性剤としては、例えばステアリントリメチルアンモ

ニウムクロライド等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、2種以上の混合物の形態で用いてもよい。このような界面活性剤をさらに含む研磨液は、後述するようにCuまたはCu合金とSiN膜およびSiO<sub>2</sub>のような絶縁膜との選択研磨性を高めることが可能になる。

【0023】前記界面活性剤は、前記研磨液中に1モル/リットル以上添加されることが好ましい。前記界面活性剤の添加量を1モル/リットル未満にすると、研磨時においてCuまたはCu合金とSiO<sub>2</sub>のような絶縁膜との選択研磨性を高めることが困難になる。より好ましい界面活性剤の添加量は、10～100モル/リットルの範囲である。

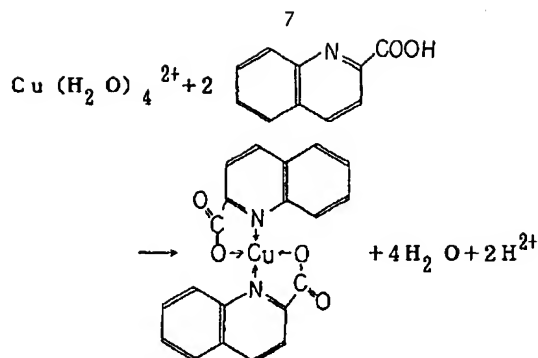
【0024】本発明に係わる銅系金属用研磨液により例えば基板上に成膜されたCu膜またはCu合金膜を研磨するには、図1に示すポリシング装置が用いられる。すなわち、ターンテーブル1上には例えば布から作られた研磨パッド2が被覆されている。研磨液を供給するための供給管3は、前記研磨パッド2の上方に配置されている。上面に支持軸4を有する基板ホルダ5は、研磨パッド2の上方に上下動自在でかつ回転自在に配置されている。このようなポリシング装置において、前記ホルダ5により基板6をその研磨面(例えばCu膜)が前記研磨パッド2に対向するように保持し、前記供給管3から前述した組成の研磨液7を供給しながら、前記支持軸4により前記基板6を前記研磨パッド2に向けて所望の加重を与え、さらに前記ホルダ5および前記ターンテーブル1を互いに反対方向に回転させることにより前記基板上のCu膜が研磨される。

【0025】以上説明した本発明に係わる銅系金属用研磨液は、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有するため、CuまたはCu合金の浸漬時において前記Cu等を全く溶解せず、研磨時においてCuまたはCu合金を実用的な速度で研磨することができる。ここで、実用的な研磨速度とは従来の研磨砥粒のみを含有する研磨液を用いた場合の3倍以上であることを意味する。

【0026】すなわち、前記研磨液の成分である有機酸、例えば2-キノリンカルボン酸は、下記化1に示す反応式に示すようにCuの水和物(Cuイオン)と反応して水に難溶性の錯体を生成する性質を有する。

【0027】

【化1】



【0028】前記反応式によりCuまたはCu合金の表面に生成された銅錯体は、水に溶解されないものの、Cuに比べて脆弱であるため、研磨処理により容易に研磨される。

【0029】また、さらに酸化剤のような銅錯体生成促進剤を含有する前記研磨液は、前記反応式による銅錯体の生成が促進され、研磨時においてCuまたはCu合金を従来の研磨砥粒のみを含有する研磨液をに比べて5倍以上の速度で研磨することが可能になる。

【0030】図2は、本発明の研磨液と従来の研磨液を用いて、基板上に成膜されたCu膜を研磨処理した時の研磨速度（加工速度）を前記研磨液の温度との関係でプロットしたものである。本発明の研磨液は、有機酸（例えば2-キノリンカルボン酸）0.3重量%、銅錯体生成促進剤（例えば過酸化水素）16.7重量%、γ-アルミナ粒子1.3重量%、コロイダルシリカ4.0重量%および水からなる組成を有する。従来の研磨液は、γ-アルミナ粒子1.3重量%、コロイダルシリカ4.0重量%および水からなる組成を有する。図2中のaは、本発明の研磨液による特性線、bは従来の研磨液による特性線、である。なお、研磨処理は前述した図1に示すポリシング装置を用いて行った。すなわち、基板ホルダ5にCu膜が成膜された基板をそのCu膜が例えばローデル・ニッタ社製商品名：SUBA800からなる研磨パッド2側に対向するように逆さにして保持し、支持軸4により前記基板を研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、さらにターンテーブル1および前記ホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給することによって研磨処理を行った。

【0031】図2から明らかなように、本発明の研磨液によるCu膜の研磨速度（特性線a）は研磨砥粒のみを含む従来の研磨液による研磨速度（特性線b）の約6倍程度になることがわかる。

【0032】図3は、2-キノリンカルボン酸、過酸化水素、研磨砥粒（γ-アルミナ粒子とコロイダルシリカ）および水からなる組成の研磨液において、過酸化水素、γ-アルミナ粒子およびコロイダルシリカの含有量

をそれぞれ16.7重量%、1.3重量%、4.0重量%と一定とし、2-キノリンカルボン酸の含有量を変化させた時の基板上に成膜されたCu膜の研磨処理時の研磨速度（加工速度）をプロットしたものである。なお、研磨処理は図1に示すポリシング装置を用い、前述したのと同様な手順で行った。

【0033】図3から明らかなように研磨液中の2-キノリンカルボン酸の含有量が多くなるに従ってCuの研磨速度が増大することがわかる。図4は、2-キノリンカルボン酸、過酸化水素、研磨砥粒（γ-アルミナ粒子とコロイダルシリカ）および水からなる組成の研磨液において、2-キノリンカルボン酸、γ-アルミナ粒子およびコロイダルシリカの含有量をそれぞれ0.3重量%、1.3重量%、4.0重量%と一定とし、過酸化水素の含有量を変化させた時の基板上に成膜されたCu膜の研磨処理時の研磨速度（加工速度）をプロットしたものである。なお、研磨処理は図1に示すポリシング装置を用い、前述したのと同様な手順で行った。

【0034】図4から明らかなようにCu膜の研磨処理時において、過酸化水素を含有しない研磨液を用いた場合にはCu膜の加工速度は約51nm/分であるが、過酸化水素の含有量の増加に伴ってCu膜の加工速度は上昇し、9重量%以上含有した研磨液では約90nm/分にまで達する。つまり、過酸化水素は前記錯体形成の促進剤として寄与し、研磨パッドおよび研磨液中の研磨砥粒による機械的な研磨過程で露出する下地のCuまたはCu合金が速やかに前記反応式にしたがって脆弱な性質を有する銅錯体を生成するものと考えられる。

【0035】事実、図5の(A)に示すように基板11上に凹凸を有するCu膜12を形成し、この基板11を図4に示す研磨速度が高い組成の研磨液（2-キノリンカルボン酸、γ-アルミナ粒子、コロイダルシリカおよび過酸化水素がそれぞれ0.3重量%、1.3重量%、4.0重量%、16.7重量%含有）に3分間浸漬すると、図5の(B)に示すようにCu膜12表面に銅錯体層13が生成される。前記研磨液浸漬後のCu膜表面をXPS（X線光電子分光法）で分析した。その結果、Cu膜表面において多量の炭素が検出され、Cuは少量しか検出されなかった。また、AES（オージェ電子分光法）によって前記銅錯体層の厚さを調べた。その結果、前記銅錯体層の厚さは約20nmであった。

【0036】図1に示すポリシング装置および前記組成の研磨液を用いて図5の(B)に示す変質層13が表面に形成されたCu膜12を前記研磨液が存在する研磨パッドで研磨すると、図5の(C)に示すようにCu膜12の凸部に対応する銅錯体層13が前記パッドにより機械的に容易に研磨されて純Cuが表面に露出する。この研磨直後のCu表面をXPS（X線光電子分光法）で分析すると、Cuのみが検出され、酸化も殆どなされていなかった。つまり、研磨処理工程ではCu膜表面にCu

よりも脆弱な銅錯体層が生成されながら、その銅錯体層を研磨パッド等で機械的に除去（研磨）することによって、Cu膜の表面加工が進行する。

【0037】なお、前述した図3に示す2-キノリンカルボン酸無添加の研磨液を用いた時のCu研磨速度（約15nm/min）と図4に示す過酸化水素無添加の研磨液（2-キノリンカルボン酸、研磨砥粒および水からなる組成）を用いた時のCu研磨速度（約51nm/min）とを比較すれば明らかなように、2-キノリンカルボン酸、研磨砥粒および水からなる組成を有する本発明の研磨液は、2-キノリンカルボン酸が無添加の従来の研磨液に比べて3倍以上の高い研磨速度を有することがわかる。

【0038】したがって、本発明に係わる研磨液はCuまたはCu合金の浸漬時において前記Cu等を全く溶解せず、研磨時においてCuまたはCu合金を実用的な速度（従来の研磨砥粒を含む研磨液を用いた場合の3倍以上の速度）で研磨することができる。このため、研磨処理工程において研磨液の供給タイミング等によりCuのエッチング量が変動する等の問題を回避でき、その操作を簡便に行うことができる。

【0039】また、前記ポリシング装置により前記基板上のCu膜を研磨する際、前記Cu膜は研磨パッドが所定の加重で当接（摺接）されている間のみ研磨され、前記研磨パッドが前記Cu膜から離れると、研磨が直ちに停止されるため、研磨処理後においてCu膜がさらにエッチングされる、いわゆるオーバーエッチングを阻止することができる。

【0040】さらに、図5の（C）に示すように凹凸を有するCu膜12は研磨工程において側面からのエッチングがなされず、前記研磨パッドと当接する凸部表面から順次エッチングすることができるため、後述するエッチバック技術に極めて好適である。また、研磨加工が施されたCu膜表面は研磨液に接触して前述した銅錯体層が生成されるものの、その厚さは20nmと極めて薄いため、前記銅錯体層を除去して純Cu表面を露出させる際にCu膜が過度に膜減りするのを回避できる。

【0041】本発明に係わる研磨液において、コリンのようなアルカリ剤を加えてpHを調節することによって、Cuの研磨速度（加工速度）を制御できる。図6は、例えば2-キノリンカルボン酸、 $\gamma$ -アルミナ粒子、コロイダルシリカおよび過酸化水素がそれぞれ0.3重量%、1.3重量%、4.0重量%、16.7重量%を含み、コリンを添加してpHを4~9.5に調節した研磨液を用いて基板上に成膜されたCu膜を研磨処理した時の前記Cu膜の研磨速度（加工速度）を示す特性図である。この図6に示すようにpHが高くなるに伴ってCu膜の研磨速度が低下し、特にpHが8以上で研磨速度が極端に低下する。

【0042】本発明に係わる研磨液において、非イオン

性、両性イオン性、陰イオン性、陽イオン性の界面活性剤を添加することによって、研磨時においてCuまたはCu合金とSiO<sub>2</sub>のような絶縁膜との選択研磨性を高めることができる。図7は、例えば2-キノリンカルボン酸、 $\gamma$ -アルミナ粒子、コロイダルシリカおよび過酸化水素がそれぞれ0.3重量%、1.3重量%、4.0重量%、16.7重量%を含み、陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）の添加量を変化させた研磨液を用いて基板上に成膜されたCu膜、プラズマ窒化シリコン膜（P-SiN膜）およびSiO<sub>2</sub>膜を研磨処理した時のそれらの膜の研磨速度（加工速度）を示す特性図である。なお、図7中のAはCu膜の研磨速度を示す特性線、BはP-SiN膜の研磨速度を示す特性線、CはSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度を示す特性線、である。この図7に示すようにSDSの添加量の増加に伴ってCu膜の研磨速度は上昇する。一方、SDSの添加量の増加に伴って前記P-SiN膜およびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度は低下し、SDSの添加量が10mモル/リットルになると、前記P-SiN膜およびSiO<sub>2</sub>膜の研磨速度はほぼ零になる。したがって、SDSの添加によってCuとP-SiN膜およびSiO<sub>2</sub>のような絶縁膜との選択研磨性を高めることができる。このような選択研磨性を高める界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤であるSDSのみならず、図8に示すように両生界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤でも同様に達成することができる。

【0043】なお、本発明に係わる研磨液において2-キノリンカルボン酸以外の銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸である2-ピリジンカルボン酸、2,6-ピリジンカルボン酸、キノン等を用いた場合でも前述したようにCuまたはCu合金の浸漬時において前記Cu等を全く溶解せず、研磨時においてCuまたはCu合金を実用的な速度で研磨することができる。

【0044】次に、本発明に係わる半導体装置の製造方法を説明する。この半導体装置の製造方法は、半導体基板の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材（member）を形成する工程と、前記溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を堆積する工程と、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含む研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記配線材料膜を前記絶縁膜にその表面と面一の埋め込み配線層を形成する工程とを具備する。

【0045】前記絶縁膜としては、例えばシリコン酸化膜、ボロン添加ガラス膜（BPSG膜）、リン添加ガラス膜（PSG膜）等を用いることができる。この絶縁膜



上には、窒化シリコン、炭素、アルミナ、窒化ホウ素、ダイヤモンド等からなる研磨ストッパ膜が被覆されることを許容する。

【0046】前記Cu合金としては、例えばCu-Si合金、Cu-Al合金、Cu-Si-Al合金、Cu-Ag合金等を用いることができる。前記CuまたはCu合金からなる配線材料膜は、スパッタ蒸着、真空蒸着等により堆積される。

【0047】前記研磨液中の前記有機酸の含有量は、前述した銅系金属用研磨液と同様な範囲にすることが好ましい。前記研磨液中の前記研磨砥粒としては、例えばアルミナ粒子、シリカ粒子、酸化セリウム粒子、ジルコニア粒子等を挙げることができる。前記研磨砥粒は、特に研磨に適した硬度を有するアルミナ粒子をベースとすることが好ましい。すなわち、アルミナ粒子単独もしくはアルミナ粒子とコロイダルシリカのようなシリカ粒子との混合粒子から研磨砥粒を形成することが好ましい。

【0048】前記研磨砥粒は、0.02~0.1 $\mu$ mの平均粒径を有し、球状もしくは球に近似した形状を有することが好ましい。このような研磨砥粒を含む研磨液により研磨処理を行うと、CuまたはCu合金表面への損傷を抑制できる。特に、 $\gamma$ -アルミナ粒子はその製造上、球状のものを簡単に作れるために好適である。

【0049】前記研磨砥粒の含有量は、前述した銅系金属用研磨液と同様な1~20重量%、より好ましくは2~7重量%の範囲にすることが好ましい。前記研磨液は、さらに銅錯体生成促進剤を含有することを許容する。このような銅錯体生成促進剤としては、例えば過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、次亜塩素酸ソーダ(NaClO)のような酸化剤を用いることができる。

【0050】前記酸化剤は、前記研磨液中に前記有機酸に対して重量割合で10倍以上含有することが好ましい。前記酸化剤の含有量を重量割合で前記有機酸に対して10倍未満にすると、CuまたはCu合金の表面への銅錯体生成を十分に促進することが困難になる。より好ましい前記酸化剤の含有量は、前記有機酸に対して重量割合で30倍以上、さらに好ましくは50倍以上である。

【0051】前記研磨液は、さらにアルカリ剤のようなpH調節剤を含有することを許容する。このようなアルカリ剤としては、例えば水酸化カリウム、トリメチルアンモニウムヒドロキシドが好適である。

【0052】前記研磨液は、さらに非イオン性、両性イオン性、陰イオン性、陽イオン性の界面活性剤が添加されることを許容する。前記非イオン性界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコール脂肪酸エステルを挙げることができる。両性イオン性界面活性剤としては、例えばイミダゾリペタイン等を挙げることができる。陰イオン性界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム等を挙げ

ることができる。陽イオン性界面活性剤としては、例えばステアリントリメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、2種以上の混合物の形態で用いてもよい。

【0053】前記研磨液による研磨処理は、例えば前述した図1に示すポリシング装置が用いて行われる。図1に示すポリシング装置を用いる研磨処理において、基板ホルダで保持された基板を前記研磨パッドに与える加重は研磨液の組成により適宜選定される。例えば、有機酸である2-キノリンカルボン酸、研磨砥粒および水をからなる組成の研磨液では前記加重を50~1000g/cm<sup>2</sup>にすることが好ましい。

【0054】本発明に係わる半導体装置の製造において、前記半導体基板上的前記溝および開口部から選ばれる少なくとも一つのmemberを含む前記絶縁膜には前記配線材料膜を堆積する前にバリア層を形成することを許容する。このようなバリア層を前記溝および開口部から選ばれる少なくとも一つのmemberを含む前記絶縁膜に形成することによって、Cuのような配線材料膜の堆積、エッチバックにより前記バリア層で囲まれた埋め込み配線層を前記溝および開口部の少なくとも一方に形成することが可能になる。その結果、配線材料であるCuが前記絶縁膜に拡散するのを前記バリア層で阻止し、Cuによる半導体基板の汚染を防止することが可能になる。

【0055】前記バリア層は、例えばTiN、Ti、Nb、WまたはCuTa合金からなる。このようなバリア層は、15~50nmの厚さを有することが好ましい。以上説明した本発明に係わる半導体装置の製造方法は、半導体基板上的絶縁膜に配線層に相当する溝および開口部から選ばれる少なくとも1つの部材(member)を形成し、前記memberを含む前記絶縁膜上にCuまたはCu合金からなる配線材料膜を堆積し、さらに銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液と例えば前述した図1に示すポリシング装置とを用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨する。前記研磨液は、既述したようにCu膜またはCu合金膜の浸漬時において前記Cu膜またはCu合金膜を全く溶解せず、かつ研磨時においてCu膜またはCu合金膜を実用的な速度(従来の研磨砥粒を含む研磨液を用いた場合の3倍以上の速度)で研磨することができる。特に、酸化剤のような銅錯体生成促進剤をさらに含有する研磨液を用いた場合にはCu膜またはCu合金膜を従来の研磨砥粒を含む研磨液に比べて5倍以上の速度で研磨することが可能になる。その結果、前記研磨工程において前記配線材料膜はその表面から順次ポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされるため、前記絶縁膜の溝および開口部から選ばれる少なくとも1のmemberにCuまたはCu合金からなる埋め込み配線層を前記絶縁膜表面と面一に形成できる。また、エッチバック工

程後の前記配線層は前記研磨液と接触されるが、前述したようにCuまたはCu合金を全く溶解しないため、前記配線層が溶解（エッチング）されるのを回避できる。

【0056】したがって、高精度の埋め込み配線層を有すると共に、表面が平坦な構造を有する半導体装置を製造することができる。また、前記絶縁膜に形成された埋め込み配線層の表面は、研磨液に接触して前述した銅錯体層が生成されるものの、その厚さは20nmと極めて薄いため、前記銅錯体層を除去して純Cu表面を露出させる際に埋め込み配線層が過度に膜減りするのを回避できる。

【0057】さらに、球状もしくは球に近似した形状の研磨砥粒を含む研磨液を用いることによって、前記エッチバック工程において配線材料膜の割れや傷の発生を抑制できるため、前記絶縁膜に信頼性の高い埋め込み配線層を形成することができる。

【0058】さらに、前記絶縁膜上に予め窒化シリコン、炭素、アルミナ、窒化ホウ素、ダイヤモンド等からなる研磨ストップ膜を被覆すれば、前記配線材料膜のエッチバック工程において絶縁膜が研磨されるを防止できる。その結果、下地の絶縁膜の膜減り（シンニング）を抑制でき、絶縁耐圧の高い半導体装置を製造することが可能になる。

【0059】さらに、非イオン性、両性イオン性、陰イオン性、陽イオン性の界面活性剤がさらに含有する研磨液を用いれば、前記エッチバック工程においてCuまたはCu合金からなる配線材料膜とSiO<sub>2</sub>のような絶縁膜との選択研磨性を高めることができる。その結果、下地の絶縁膜の膜減り（シンニング）を抑制でき、絶縁耐圧の高い半導体装置を製造することが可能になる。また、このような界面活性剤を含む研磨液を用いることによって、前記エッチバック工程後の洗浄において前記絶縁膜上に残留した微細な配線材料および有機物等の汚染物質を容易に除去することが可能になる。その結果、絶縁膜表面の有機物や残留配線材料が除去された清浄な表面を有する半導体装置を製造することができる。

【0060】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して詳細に説明する。

（実施例1）まず、図9の（A）に示すように表面に図示しないソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板21上にCVD法により層間絶縁膜としての例えば厚さ1000nmのSiO<sub>2</sub>膜22を堆積した後、前記SiO<sub>2</sub>膜22にフォトリソ技術により配線層に相当する形状を有する深さ500nmの複数の溝23を形成した。つづいて、図9の（B）に示すように前記溝23を含む前記SiO<sub>2</sub>膜22上にスパッタ蒸着により厚さ15nmのTiNからなるバリア層24および厚さ600nmのCu膜25をこの順序で堆積した。

【0061】次いで、前述した図1に示すポリシング装

置の基板ホルダ5にFIG. 9Bに示す基板21を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をターンテーブル1上のローデル・ニッタ社製商品名；SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板21に堆積したCu膜25およびバリア層24を前記SiO<sub>2</sub>膜22の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液として2-キノリンカルボン酸0.3重量%、平均粒径30nmのγ-アルミナ粒子1.4重量%およびコロイダルシリカ4.1重量%を含む純水からなるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨速度が約51nm/分であった。このため、研磨工程において図9の（B）に示す凸状のCu膜25は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出したバリア層24がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。その結果、図9の（C）に示すように前記溝23内にバリア層24が残存すると共に、前記バリア層24で覆われた前記溝23内に前記SiO<sub>2</sub>膜22表面と面一な埋め込みCu配線層26が形成された。

【0062】また、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記Cu配線層26が前記研磨液に接触されても溶解（エッチング）されることがなかった。

【0063】（実施例2）まず、表面にソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板上にCVD法により層間絶縁膜としての例えば厚さ1000nmのSiO<sub>2</sub>膜を堆積した後、前記SiO<sub>2</sub>膜にフォトリソ技術により配線層に相当する形状を有する深さ500nmの複数の溝を形成した。つづいて、前記溝を含む前記SiO<sub>2</sub>膜上にスパッタ蒸着により厚さ15nmのTiNからなるバリア層および厚さ600nmのCu膜をこの順序で堆積した。

【0064】次いで、前述した図1に示すポリシング装置の基板ホルダ5に前記基板を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をターンテーブル1上のローデル・ニッタ社製商品名；SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板に堆積したCu膜およびバリア層を前記SiO<sub>2</sub>膜の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液として2-キノリンカルボン酸0.3重量%、過酸化水素16.7重量%、平均粒径30nm

のγ-アルミナ粒子1.3重量%およびコロイダルシリカ4.0重量%を含む純水からなり、重量割合で2-キノリンカルボン酸に対して過酸化水素が約56倍であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨速度が約85nm/分であった。このため、研磨工程において凸状のCu膜は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出した前記バリア層がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。その結果、前記溝内にバリア層が残存すると共に、前記バリア層で覆われた前記溝内に前記SiO<sub>2</sub>膜表面と面一な埋め込みCu配線層が形成された。

【0065】また、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記Cu配線層が前記研磨液に接触されても溶解（エッチング）されることがなかった。

【0066】（実施例3）まず、表面にソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板上にCVD法により層間絶縁膜としての例えば厚さ1000nmのSiO<sub>2</sub>膜を堆積した後、前記SiO<sub>2</sub>膜にフォトリソエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ500nmの複数の溝を形成した。つづいて、前記溝を含む前記SiO<sub>2</sub>膜上にスパッタ蒸着により厚さ15nmのTiNからなるバリア層および厚さ600nmのCu膜をこの順序で堆積した。

【0067】次いで、前述した図1に示すポリシング装置の基板ホルダ5に前記基板を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をターンテーブル1上のローデル・ニッタ社製商品名；SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板に堆積したCu膜およびバリア層を前記SiO<sub>2</sub>膜の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液として2-キノリンカルボン酸0.3重量%、過酸化水素16.7重量%、平均粒径30nmのγ-アルミナ粒子1.3重量%およびコロイダルシリカ4.0重量%、陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム10mmol/lを含む純水からなり、重量割合で2-キノリンカルボン酸に対して過酸化水素が約56倍であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨速度が約85nm/分であった。このため、研磨工程において凸状のCu膜は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出したバリア層がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。その

結果、前記溝内に前記バリア層が残存すると共に、前記バリア層で覆われた前記溝内に前記SiO<sub>2</sub>膜表面と面一な埋め込みCu配線層が形成された。

【0068】また、界面活性剤を含む前記組成の研磨液は前述した図7に示すようにCuとSiO<sub>2</sub>との研磨選択性が高いため、前記エッチバック工程においてSiO<sub>2</sub>膜（層間絶縁膜）の膜減り（シンニング）を防止することができた。

【0069】さらに、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記Cu配線層が前記研磨液に接触されても溶解（エッチング）されることがなかった。

【0070】次いで、前記埋め込み配線層の形成後の基板を純水を用いて超音波洗浄を行った。このように洗浄処理を行うことによって、SiO<sub>2</sub>膜（層間絶縁膜）等の表面に残留したCu研磨片、Cu錯体の研磨片および2-キノリンカルボン酸のような有機物が除去され、SiO<sub>2</sub>膜の表面を清浄化できた。

【0071】したがって、実施例3によれば前記層間絶縁膜の溝内にその深さと同様な厚さを有する埋め込みCu配線層を前記層間絶縁膜表面と面一に形成することができ、配線層の形成後の基板表面を平坦化することができた。また、界面活性剤を含む前記組成の研磨液を用いたエッチバック工程によりCu配線層の形成した後、純水で超音波洗浄を行うことによって、前記研磨液中の界面活性剤の作用により層間絶縁膜表面が容易に清浄化されるため、Cu本来の低抵抗性を持つ埋め込みCu配線層を有する高信頼性の半導体装置を製造することができた。

【0072】（実施例4）まず、表面にソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板上にCVD法により層間絶縁膜としての例えば厚さ1000nmのSiO<sub>2</sub>膜を堆積した後、前記SiO<sub>2</sub>膜にフォトリソエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ500nmの複数の溝を形成した。つづいて、前記溝を含む前記SiO<sub>2</sub>膜上にスパッタ蒸着により厚さ15nmのTiNからなるバリア層および厚さ600nmのCu膜をこの順序で堆積した。

【0073】次いで、前述した図1に示すポリシング装置の基板ホルダ5に前記基板を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をターンテーブル1上のローデル・ニッタ社製商品名；SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板に堆積したCu膜およびバリア層を前記SiO<sub>2</sub>膜の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液として2-ピリジンカルボン酸0.6

重量%、平均粒径30nmのγ-アルミナ粒子1.4重量%およびコロイダルシリカ4.1重量%を含む純水からなるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨速度が約30nm/分であった。このため、研磨工程において凸状のCu膜は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出した前記バリア層がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。その結果、前記溝内にバリア層が残存すると共に、前記バリア層で覆われた前記溝内に前記SiO<sub>2</sub>膜表面と面一な埋め込みCu配線層が形成された。

【0074】また、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記Cu配線層が前記研磨液に接触されても溶解（エッチング）されることがなかった。

【0075】（実施例5）まず、図10の（A）に示すように表面に図示しないソース、ドレイン等の拡散層が形成されたシリコン基板21上にCVD法により例えば厚さ800nmのSiO<sub>2</sub>膜22および研磨ストップ膜としての厚さ200nmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜27をこの順序で堆積して層間絶縁膜を形成した後、前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜27および前記SiO<sub>2</sub>膜22にフォトリソエッチング技術により配線層に相当する形状を有する深さ500nmの複数の溝23を形成した。つづいて、図10の（B）に示すように前記溝23を含む前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜27上にスパッタ蒸着により厚さ15nmのTiNからなるバリア層24および厚さ600nmのCu膜25をこの順序で堆積した。

【0076】次いで、前述した図1に示すポリシング装置の基板ホルダ5に図10の（B）に示す基板21を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をローデル・ニッタ社製商品名：SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板21に堆積したCu膜25および前記バリア層24を前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜27の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液として2-キノリンカルボン酸0.3重量%、過酸化水素16.7重量%、平均粒径30nmのγ-アルミナ粒子1.3重量%および平均粒径30nmのコロイダルシリカ4.0重量%を含む純水からなり、重量割合で2-キノリンカルボン酸に対して過酸化水素が約56倍であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨速度が約100nm/分であった。このため、図10の（B）に示す凸状のCu膜25は前記研

磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出した前記バリア層24がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。

【0077】その結果、図10の（C）に示すように前記溝23内に前記バリア層24が残存すると共に、前記バリア層24で覆われた前記溝23内に前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜27表面と面一な埋め込みCu配線層26が形成された。また、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記Cu配線層26が前記研磨液に接触されても溶解（エッチング）されることがなかった。さらに、研磨砥粒を含む前記研磨液を用いたポリシング工程において前記層間絶縁膜は表面側に研磨ストップ膜として機能するSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜27を形成しているため、前記エッチバック工程での膜減りを抑制することができた。このため、良好な絶縁耐圧を有する層間絶縁膜を備えた半導体装置を製造することができた。

【0078】（実施例6）まず、図11の（A）に示すように表面にn<sup>+</sup>型拡散層31が形成されたp型シリコン基板32上にCVD法により第1層間絶縁膜としての例えば厚さ1000nmのSiO<sub>2</sub>膜33を堆積した後、前記拡散層31に対応する前記SiO<sub>2</sub>膜33にフォトリソエッチング技術によりビアホール34を形成した。つづいて、図11の（B）に示すように前記ビアホール34を含む前記SiO<sub>2</sub>膜33上にスパッタ蒸着により厚さ20nmのTiNからなるバリア層35を堆積した後、スパッタ蒸着により厚さ1100nmのCu膜36を堆積した。

【0079】次いで、前述した図1に示すポリシング装置のホルダ5に図11の（B）に示す基板32を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をローデル・ニッタ社製商品名：SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板32に堆積したCu膜36およびバリア層35を前記SiO<sub>2</sub>膜33の表面が露出するまで研磨した。ここで、前記研磨液として2-キノリンカルボン酸0.3重量%、過酸化水素16.7重量%、平均粒径30nmのγ-アルミナ粒子1.3重量%およびコロイダルシリカ4.0重量%、陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム10mmol/lを含む純水からなり、重量割合で2-キノリンカルボン酸に対して過酸化水素が約56倍であるものを用いた。前記研磨工程において、前記研磨液はCu膜との接触時のエッチングが全く起こらず、前記研磨パッドによる研磨時の研磨速度が約85nm/分であった。このため、図11の（B）に示す凸状のCu膜36は前記研磨パッドと機械

的に接触する表面から優先的にポリシングされ、さらに露出したバリア層35がポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。

【0080】その結果、図11の(C)に示すように前記ビアホール34内にバリア層35が残存すると共に、前記バリア層35で覆われた前記ビアホール34内に前記SiO<sub>2</sub>膜33表面と面一なCuからなるビアフィル37が形成された。また、界面活性剤を含む前記組成の研磨液は前述した図7に示すようにCuとSiO<sub>2</sub>との研磨選択性が高いため、前記エッチバック工程においてSiO<sub>2</sub>膜(層間絶縁膜)の膜減り(シンニング)を防止することができた。さらに、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記ビアフィル37が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。つづいて、前記ビアフィル37の形成後の基板を純水を用いた超音波洗浄を行ってSiO<sub>2</sub>膜33表面を清浄化した。

【0081】次いで、図12の(D)に示すように前記ビアフィル37を含む前記SiO<sub>2</sub>膜33上にCVD法により第2層間絶縁膜としての例えば厚さ800nmのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜38を堆積した後、前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜38にフォトリソ技術により配線層に相当する形状を有する深さ400nmの複数の溝39を形成した。さらに、前記ビアフィル37上に位置する前記溝39にフォトリソ技術によりスルーホール40を形成した。つづいて、図12の(E)に示すように前記溝39およびスルーホール40を含む前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜38上にスパッタ蒸着により厚さ900nmのCu膜41を堆積した。

【0082】次いで、前述した図1に示すポリシング装置の基板ホルダ5に図12の(E)に示す基板32を逆さにして保持し、前記ホルダ5の支持軸4により前記基板をローデル・ニッパ社製商品名;SUBA800からなる研磨パッド2に300g/cm<sup>2</sup>の加重を与え、前記ターンテーブル1およびホルダ5をそれぞれ100rpmの速度で互いに反対方向に回転させながら、前述したエッチバック工程で用いたのと同様な組成を有する研磨液を供給管3から12.5ml/分の速度で前記研磨パッド2に供給して前記基板32に堆積したCu膜41を前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜38の表面が露出するまで研磨した。

【0083】その結果、図12の(E)に示す凸状のCu膜41は前記研磨パッドと機械的に接触する表面から優先的にポリシングされる、いわゆるエッチバックがなされた。このようなエッチバックにより図12の(F)に示すように前記溝39内に前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜38表面と面一な埋め込みCu配線層42が形成された。同時に、前記スルーホール40を通して前記ビアフィル37と接続される埋め込みCu配線層42が形成された。ま

た、前記ポリシング装置のホルダ5による前記研磨パッド2への加重を解除し、かつターンテーブル1およびホルダ5の回転の停止した後において、前記Cu配線層42が前記研磨液に接触されてもエッチングが進行することがなかった。

【0084】したがって、実施例6によれば第1、第2の層間絶縁膜33、39を有し、前記第1層間絶縁膜33にその表面と面一なビアフィル37が形成され、第2層間絶縁膜39にその表面と面一なCu配線層42が形成された多層配線構造を有し、かつ表面が平坦化された半導体装置を製造することができた。

【0085】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば銅(Cu)または銅合金(Cu合金)の浸漬時において前記Cu等を全く溶解せず、かつ研磨処理時に前記CuまたはCu合金を実用的な速度で研磨することが可能な銅系金属用研磨液を提供することができる。

【0086】また、本発明によれば半導体基板上の絶縁膜に溝および開口部から選ばれる少なくとも1つの部材を形成し、前記絶縁膜上に堆積されたCuまたはCu合金からなる配線材料膜を短時間でエッチバックでき、ひいては前記絶縁膜にCuまたはCu合金からなる埋め込み配線層を前記絶縁膜表面と面一となるように形成した表面が平坦な半導体装置の製造方法を提供できる。

【0087】さらに、本発明によれば半導体基板上の絶縁膜に溝および開口部から選ばれる少なくとも1つの部材を形成し、前記絶縁膜上に堆積されたCuまたはCu合金からなる配線材料膜を短時間でエッチバックして絶縁膜表面と面一の埋め込み配線層を形成することができ、その上エッチバック工程での絶縁膜の膜減りを抑制でき、平坦な表面を有し、絶縁耐圧の優れた半導体装置の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の研磨工程に使用されるポリシング装置を示す概略図。

【図2】本発明の研磨液および研磨砥粒のみを含む従来の研磨液を用いて、基板上に成膜されたCu膜を研磨処理した時の研磨速度(加工速度)を前記研磨液の温度との関係で示した特性図。

【図3】2-キノリンカルボン酸、過酸化水素、研磨砥粒および水からなる組成の研磨液における2-キノリンカルボン酸の量とCu膜の研磨速度との関係を示す特性図。

【図4】2-キノリンカルボン酸、過酸化水素、研磨砥粒および水からなる組成の研磨液における過酸化水素の量とCu膜の研磨速度との関係を示す特性図。

【図5】凹凸を有するCu膜を2-キノリンカルボン酸、過酸化水素、研磨砥粒および水からなる組成の研磨液に浸漬した時、ポリシング装置を用いて研磨処理した時の状態を示す断面図。

【図6】本発明のpH調整された研磨液によるCu膜の研磨速度を示す特性図。

【図7】研磨液によるCu膜、P-SiN膜およびSiO<sub>2</sub>膜の研磨において、界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム）の添加量と前記各膜の研磨速度との関係を示す特性図。

【図8】研磨液によるCu膜、P-SiN膜およびSiO<sub>2</sub>膜の研磨において、添加される界面活性剤の種類と前記各膜の研磨速度との関係を示す特性図。

【図9】本発明の実施例1における半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図10】本発明の実施例5における半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図11】本発明の実施例6における半導体装置の製造工程を示す断面図。

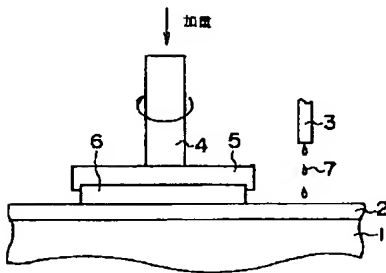
\*

\*【図12】本発明の実施例6における半導体装置の製造工程を示す断面図。

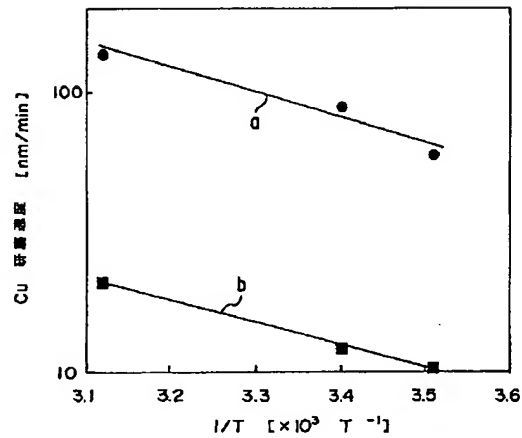
【符号の説明】

- 1…ターンテーブル、
- 2…研磨パッド、
- 3…供給管、
- 5…ホルダ、
- 11、21、32…シリコン基板、
- 12、25、36、41…Cu膜、
- 13…酸化層、
- 22、33…SiO<sub>2</sub>膜、
- 23、39…溝、
- 24、35…バリア層、
- 26、42…Cu配線層、
- 37…ビアフィル。

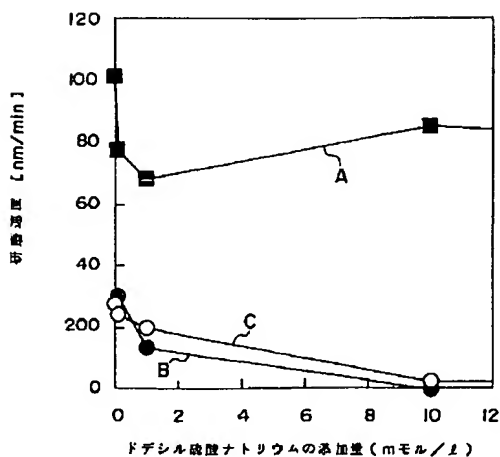
【図1】



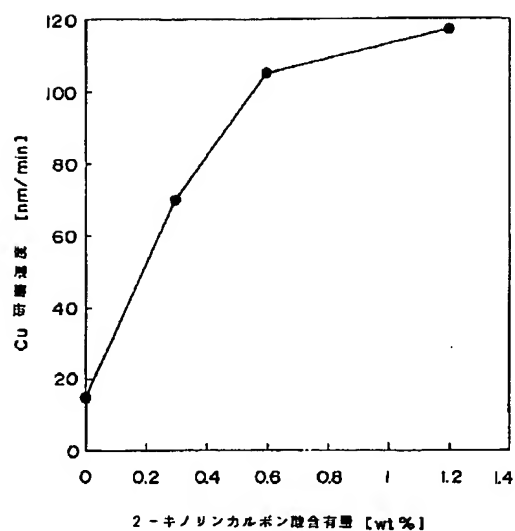
【図2】



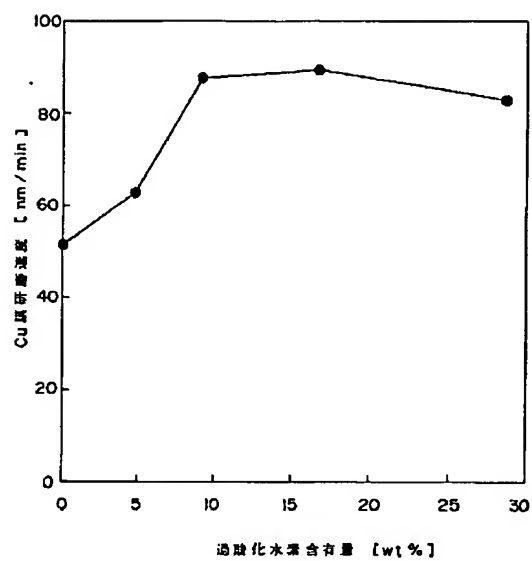
【図7】



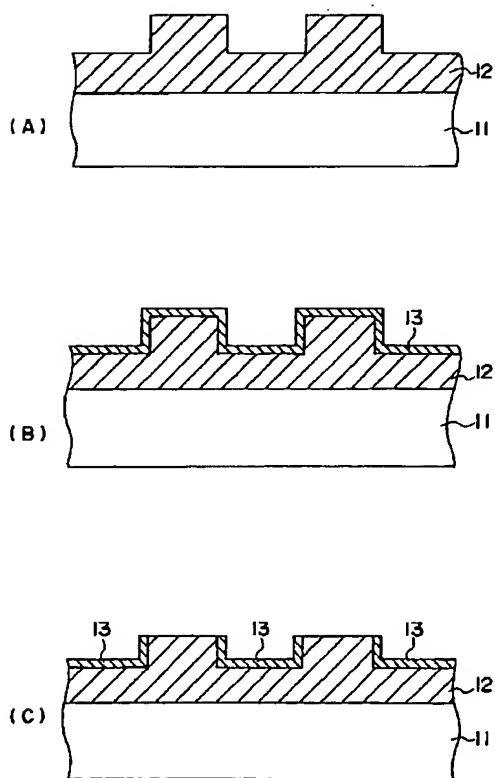
【図3】



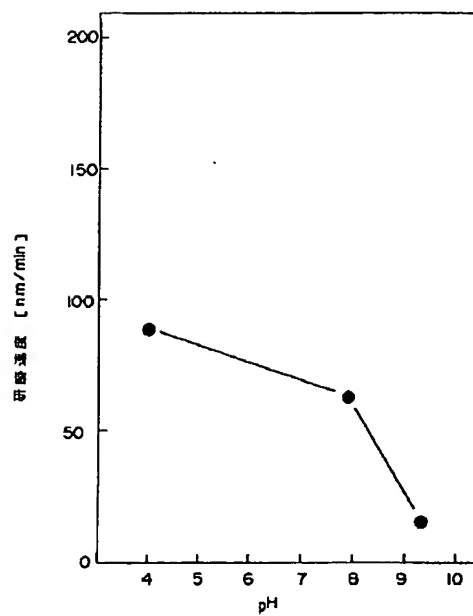
【図4】



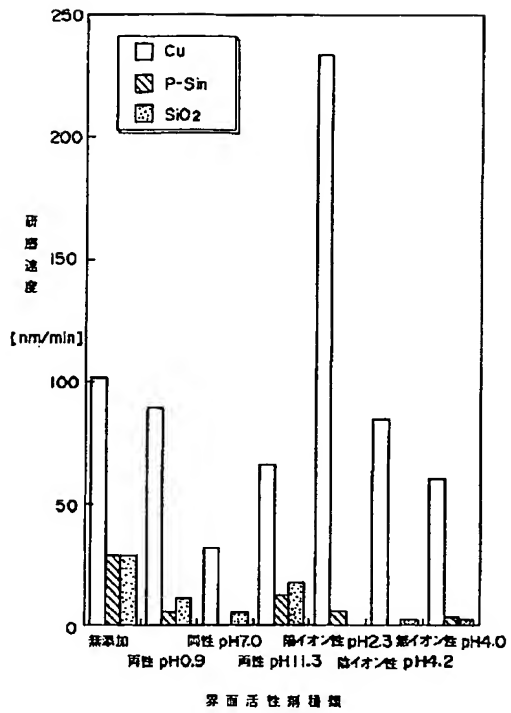
【図5】



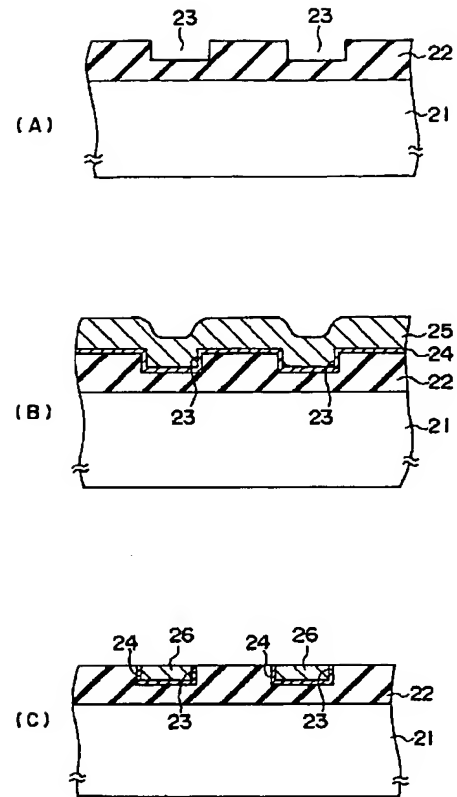
【図6】



【図8】

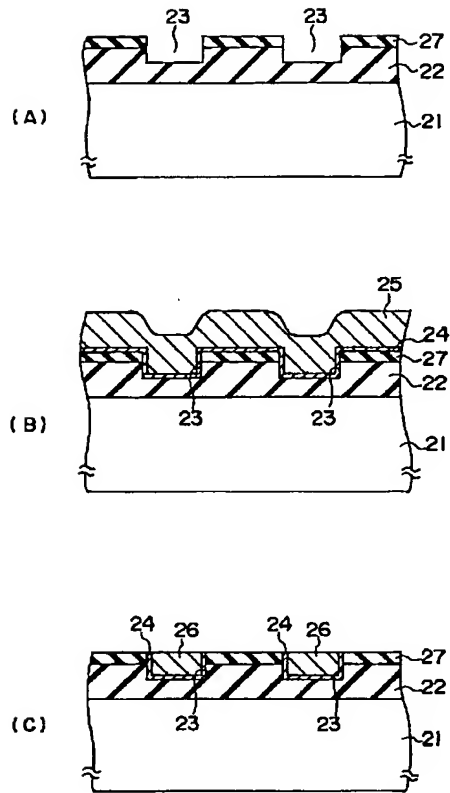


【図9】

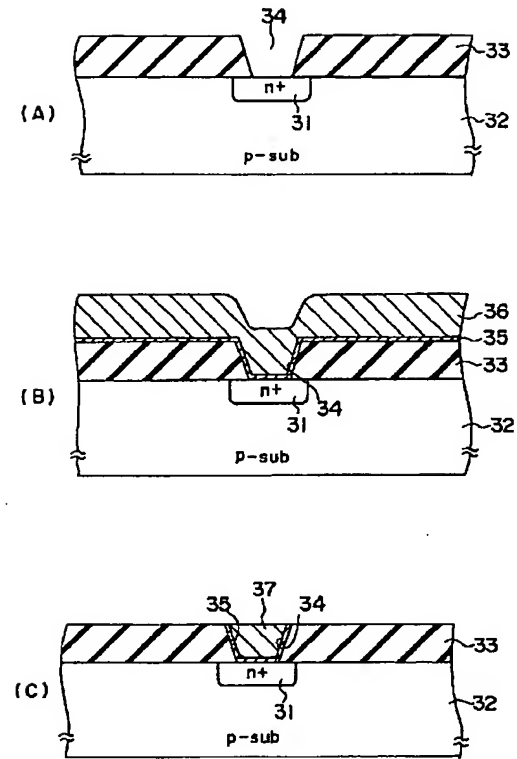




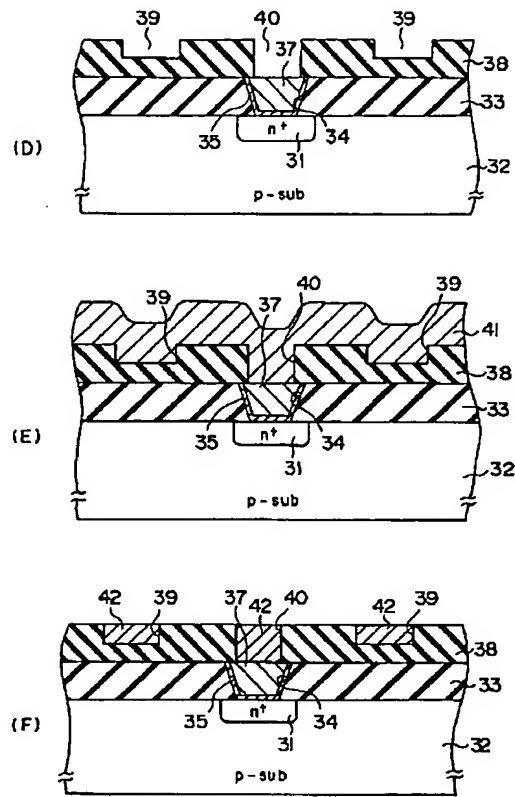
【図10】



【図11】



【図12】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成13年4月13日(2001.4.13)

【公開番号】特開平9-55363  
 【公開日】平成9年2月25日(1997.2.25)  
 【年通号数】公開特許公報9-554  
 【出願番号】特願平8-135038  
 【国際特許分類第7版】

H01L 21/304 321

B24B 37/00

H01L 21/3205

【F I】

H01L 21/304 321 P

321 S

B24B 37/00

H

H01L 21/88

K

M

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月10日(1999.9.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有することを特徴とする銅系金属用研磨液。

【請求項2】 前記有機酸は、2-キノリンカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項3】 前記有機酸は、前記研磨液中に0.1重量%以上含有されることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項4】 前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナから選ばれる少なくとも1つの材料から作られることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項5】 前記研磨砥粒は、前記研磨液中に1~20重量%含有されることを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項6】 さらに銅錯体生成促進剤として酸化剤を含有することを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項7】 前記有機酸に対する前記酸化剤の含有比

率は、重量比率で10倍以上であることを特徴とする請求項6記載の銅系金属用研磨液。

【請求項8】 さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項9】 前記界面活性剤は、前記研磨液中に1モル/リットル以上添加されることを特徴とする請求項8記載の銅系金属用研磨液。

【請求項10】 さらにpH調整剤を含有することを特徴とする請求項1記載の銅系金属用研磨液。

【請求項11】 半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を形成する工程と、

前記溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、

銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記配線材料膜を前記絶縁膜に埋め込み配線層を形成する工程とを具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】 前記絶縁膜に前記配線材料膜を形成する前に、前記溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を含む前記絶縁膜上にバリア層を被覆することを特徴とする請求項11記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】 前記バリア層は、TiN、Ti、Nb、WまたはCuTa合金から選ばれる材料から作られることを特徴とする請求項11記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記銅合金は、Cu-Si合金、Cu-Al合金、Cu-Si-Al合金、およびCu-Ag合金からなる群から選ばれる材料であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記研磨液中の前記有機酸は、2-キノリンカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記有機酸は、前記研磨液中に0.1重量%以上含有されることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記研磨液中の前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナから選ばれる少なくとも1つの材料から作られることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】 前記研磨砥粒は、前記研磨液中に1～20重量%含有されることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】 前記研磨液中には、さらに銅錯体生成促進剤として酸化剤を含有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】 前記有機酸に対する前記酸化剤の含有比率は、重量比率で10倍以上であることを特徴とする請求項19記載の半導体装置の製造方法。

【請求項21】 前記研磨液には、さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】 前記界面活性剤は、前記研磨液中に1モル/リットル以上添加されることを特徴とする請求項21記載の半導体装置の製造方法。

【請求項23】 前記研磨液中には、さらにpH調整剤を含有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項24】 拡散層が形成された半導体基板上の第1絶縁膜に埋め込み配線層の形状に相当する溝および第1ビアフィルの形状に相当する第1開口部から選ばれる少なくとも一つの部材を形成する工程と、

前記部材の内側面および底面を含む前記第1絶縁膜上にバリア層を形成する工程と、

前記部材を含む前記バリア層上に銅または銅合金からなる第1配線材料膜を形成する工程と、

銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記第1配線材料膜および前記バリア層を順次研磨処理することにより前記溝に埋め込み配線層を形成するか、前記第1開口部に第1ビアフィルを形成するか、もしくは両方を形成する工程と、

前記埋め込み配線層および前記第1ビアフィルから選ばれる少なくとも1つの配線部を含む前記第1絶縁膜上に第2絶縁膜を形成する工程と、

前記第2絶縁膜に底部が前記第1ビアフィルに達する第

2開口部を形成する工程と、

前記第2開口部を含む前記第2絶縁膜上に銅または銅合金からなる第2配線材料膜を形成する工程と、

銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記第2配線材料膜を研磨処理することにより前記第2開口部に第2ビアフィルを形成する工程とを具備したことを特徴とする多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項25】 前記バリア層は、TiN、Ti、Nb、WまたはCuTa合金から選ばれる材料から作られることを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項26】 前記銅合金は、Cu-Si合金、Cu-Al合金、Cu-Si-Al合金、およびCu-Ag合金からなる群から選ばれる材料であることを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項27】 前記研磨液中の前記有機酸は、2-キノリンカルボン酸であることを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項28】 前記有機酸は、前記研磨液中に0.1重量%以上含有されることを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項29】 前記研磨液中の前記研磨砥粒は、シリカ、ジルコニア、酸化セリウムおよびアルミナから選ばれる少なくとも1つの材料から作られることを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項30】 前記研磨砥粒は、前記研磨液中に1～20重量%含有されることを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項31】 前記研磨液中には、さらに銅錯体生成促進剤として酸化剤を含有することを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項32】 前記有機酸に対する前記酸化剤の含有比率は、重量比率で10倍以上であることを特徴とする請求項31記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項33】 前記研磨液中には、さらに界面活性剤を含有することを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項34】 前記界面活性剤は、前記研磨液中に1モル/リットル以上添加されることを特徴とする請求項35記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【請求項35】 前記研磨液中には、さらにpH調整剤を含有することを特徴とする請求項24記載の多層配線構造を有する半導体装置の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明に係わる半導体装置の製造方法は、半導体基板上の絶縁膜に配線層の形状に相当する溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を形成する工程と、前記溝および開口部から選ばれる少くとも一つの部材を含む前記絶縁膜上に銅または銅合金からなる配線材料膜を形成する工程と、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記配線材料膜を前記絶縁膜の表面が露出するまで研磨処理することにより前記配線材料膜を前記絶縁膜に埋め込み配線層を形成する工程とを具備することを特徴とするものである。本発明に係わる多層配線構造を有する半導体装置の製造方法は、拡散層が形成された半導体基板上の第1絶縁膜に埋め込み配線層の形状に相当する溝および第1ビアフィルの形状に相当する第1開口部から選ばれる少くとも一つの部材を形成する工程と、前記部材

の内側面および底面を含む前記第1絶縁膜上にバリア層を形成する工程と、前記部材を含む前記バリア層上に銅または銅合金からなる第1配線材料膜を形成する工程と、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記第1配線材料膜および前記バリア層を順次研磨処理することにより前記溝に埋め込み配線層を形成するか、前記第1開口部に第1ビアフィルを形成するか、もしくは両方を形成する工程と、前記埋め込み配線層および前記第1ビアフィルから選ばれる少なくとも一つの配線部を含む前記第1絶縁膜上に第2絶縁膜を形成する工程と、前記第2絶縁膜に底部が前記第1ビアフィルに達する第2開口部を形成する工程と、前記第2開口部を含む前記第2絶縁膜上に銅または銅合金からなる第2配線材料膜を形成する工程と、銅と反応して水に難溶性で、かつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する水溶性の有機酸、研磨砥粒および水を含有する研磨液を用いて前記第2配線材料膜を研磨処理することにより前記第2開口部に第2ビアフィルを形成する工程とを具備したことを特徴とするものである。